

La minería del carbón. Usos mediambientales paara el carbón de la cuenca de Mequinenza

Josep M. Mata – Perelló¹, Ferran Climent Costa², Ramon Grau Girona³

Resumen

En esta comunicación se presentan los resultados de una investigación de campo realizada en la *Cuenca Lignitífera de Mequinenza*, en especial en el sector de la misma situada en los municipios catalanes (Almatret, la Granja d'Escarp y Serós).

El objetivo de esta investigación sobre los posibles usos del carbón (en este caso del de la cuenca de Mequinenza), para su posible uso como barrera para el avance de la contaminación medioambiental. En esta investigación, tras la realización de los trabajos de campo, se procedió al estudio en el laboratorio de las muestras extraídas en el campo. Estos estudios de laboratorio se han centrado en la posible utilización de los carbones como excelentes adsorventes de los metales pesados procedentes de diferentes industrias.

Asimismo se han analizado las posibilidades de estos carbones para ser utilizados como carbono activo.

Palabras Clave: carbón, medioambiente, minería

Coal mining. Environmental uses for the coal of the cuenca de Mequinenza

Abstract

In this communication there appear the results of a field investigation realized in the *Cuenca Lignitífera de Mequinenza*, especially in the sector placed in the catalan municipalities (Almatret, the Farm d'Escarp and Serós).

The target of this investigation focuses on the possible use of coal as a barrier for the advance of the environmental contamination. In this investigation, after the realization of the field work, we proceeded to the study in the laboratory of the samples extracted in the field. These laboratory studies have centred on the possible use of coal as excellent adsorber of the heavy metals proceeding from several industries.

Also the possibilities for using this coal to as active carbon have been studied.

Key words: coal, environment, mining

1 UPC. Campus de Manresa. mata@emrn.upc.edu

2 UPC. Campus de Manresa fcliment@geosei.com

3 IES MATARÓ

Presentación

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de las posibles aplicaciones de los lignitos de la Cuenca de Mequinenza y consta de dos partes bien diferenciadas, a la vez que complementarias:

A. En primer se ha realizado un estudio de campo exhaustivo, concretamente en la zona de Mequinenza, que se ha centrado en la confección de una cartografía del rastro de los principales niveles explotables de interés dentro del contexto geológico regional de la cuenca oligocena. Este trabajo se considera muy importante ya que actualiza las pocas cartografías de superficie que hay hechas y que se han podido consultar (a pesar de ser documentación no publicada), dándole un grado de detalle inédito hasta el momento. Estas cartografías previas carecen a menudo de un rigor científico y se caracterizan por presentar unas fuertes discrepancias entre ellas. Además, muchas de estas cartografías se limitan a las características de un área minera concreta. No hay ningún estudio relacionado con la estratigrafía y con la sedimentología de los lignitos de la cuenca.

Así, se ha llevado a cabo un muestreo que recoge 18 muestras válidas y que por lo tanto son representativas ya que pueden mostrar las variaciones laterales y temporales de los carbones dentro de la cuenca; a partir de aquí se han podido extraer unas conclusiones, provisionales a falta de un estudio más riguroso a nivel estratigráfico, sedimentológico y petrológico, sobre la importancia de la posición relativa del carbón dentro de la paleocuenca del Oligoceno, en el caso de la cuenca de Mequinenza.

B. B) En segundo lugar se ha realizado en el laboratorio el análisis de las siguientes propiedades físico-químicas: capacidad calorífica, porcentaje de extracto húmico total, porcentaje de carbono, porcentaje de ácidos húmicos, aplicaciones de los carbones húmicos en los purines y la radioactividad (cps), para todas las muestras recogidas. A partir de aquí se han extraído las conclusiones concretas para los diferentes objetivos del presente informe: aplicación de los carbones húmicos para la obtención de carbón activo, estudio del tratamiento de purinas a partir de los materiales húmicos, estudio de adsorción de complejos salinos y aplicación de los carbones húmicos al tratamiento de los olores industriales.

Introducción

los objetivos que cubre este trabajo son los siguientes:

- Situación geográfica y geológica de las principales cuencas con carbones inmaduros de la Depresión Geológica del Ebro en Cataluña, concretamente las de Mequinenza
- Descripción breve de la estratigrafía de los niveles de carbones.
- Localizar los principales afloramientos de carbón.
- Cartografiar los principales niveles productivos de la cuenca de Mequinenza.
- Analizar y caracterizar las diferentes muestras obtenidas.
- Aplicar diferentes procedimientos de laboratorio para valorar la idoneidad de los

carbones para los objetivos finales planteados dentro del estudio: la obtención de carbón activo, tratamiento de purinas a partir de los ácidos húmicos, adsorción de complejos salinos y aplicación de los carbones húmicos al tratamiento de olores industriales.

- Presentar los resultados y las conclusiones.

Los pasos seguidos para la elaboración de este trabajo han sido:

- Recopilación y análisis de la bibliografía y cartografía existente.
- Consulta in situ con los expertos que han trabajado o trabajan en las explotaciones del carbón, concretamente de Mequinenza.
- Campaña de campo para realizar una cartografía de los diferentes niveles de carbones principales de la cuenca de Mequinenza.
- Una vez identificados los niveles de carbón más representativos, recolección de muestras; un total de 18. Análisis, en el laboratorio, de las muestras de carbones para determinar las propiedades físico-químicas necesarias para valorar la viabilidad de los diferentes objetivos planteados, obtención y valoración de resultados y finalmente análisis de los resultados.
- Análisis del conjunto de los datos obtenidos en los diferentes campos.
- Redacción del informe.

En primer lugar hay que destacar que la información previa disponible es muy suelta a

los carbones de la cuenca de Mequinenza. Es debido a este hecho que este trabajo coge mayor relevancia ya que pone al día la cartografía de los principales niveles productivos que hay en esta última cuenca. Se ha tomado la determinación de centrarse especialmente con la cuenca de Mequinenza. Esta decisión responde al hecho de que está en este sector donde hay una viabilidad clara del proyecto. Es la única zona donde actualmente hay una producción activa, donde anualmente se alcanzan los máximos legales de extracción permitidos y también tiene unas reservas demostradas muy importantes.

Después de realizar los análisis, además, se ha visto como en algunos sectores se podría plantear la apertura de nuevas minas o bien ampliar la producción en las ya existentes, debido a las buenas perspectivas en algunos de los resultados obtenidos. Tal como se explicará más adelante, históricamente entre los mineros que han explotado la zona ha habido una variabilidad con respecto a la nomenclatura utilizada para designar los diferentes niveles o paquetes de carbones en la cuenca de Mequinenza. Eso, dificulta la interpretación de los resultados. A pesar de todo se ha podido establecer una correspondencia entre términos de las diferentes fuentes consultadas y finalmente se ha acabado utilizando la nomenclatura propuesta por ADARO (1976), utilizada sobradamente en la principal empresa productora de la zona. La cartografía de los niveles más importantes con carbones, dentro de la cuenca de Mequinenza, se ha hecho en el campo a escala 1:5000. Esta precisión contrasta con la de los mapas geológicos y topográficos de la Generalitat utilizados de base, hechos a escala 1:50.000.

Consideraciones sobre la cuenca de Mequinenza

Situación geográfica

La zona de estudio comprende una parte de la Cuenca de Mequinenza que se encuentra situada en el límite de las provincias de Lérida y de Tarragona. En concreto, sin embargo, se circunscribe principalmente en el triángulo formado por las poblaciones de La Granja d'Escarp, Mequinenza y Almatret. Aun así, fuera de Cataluña, la Cuenca de Mequinenza se distribuye también por las provincias de Zaragoza y de Huesca, por los términos de: Ballobar, Ontiñena, Fraga, Torrent de Cinca, Mequinenza, Faió, Nonasp, Fabara y Maella. Así, este estudio se ha limitado ahora a los afloramientos situados en Cataluña. Aun así, hay que decir que la parte fundamental de la cuenca se encuentra en el municipio de Mequinenza (de la comarca del Baix Cinca y de la provincia de Zaragoza). Hay diferentes pueblos donde se ha encontrado carbón: Seròs, Massalcorreig, La Granja d'Escarp y Almatret en la provincia de Lérida; Riba-roja y Ascó en la de Tarragona. El río Segre cruza la Cuenca de Mequinenza de Norte en Sur y limita la zona de estudio por el norte. El río Ebro constituye el límite por el Oeste. El río Matarranya drena esta zona y desemboca en el Ebro por su margen occidental. Desde Lérida y en dirección a Zaragoza, la autovía A-2 constituye el principal acceso a la zona. Otras vías secundarias son la carretera comarcal C-242, de Maials en Fraga y la local LP-7041, que conecta Alcarràs y Seròs con la A-2. Dos son las poblaciones que podemos localizar en la zona de estudio: La Granja d'Escarp y Almatret

Situación geológica

El frente Sur del Orógeno pirenaico está representado por la franja de estructuras tectónicas, mayoritariamente pliegues y encabalgamientos, desarrollados en la zona de contacto con la Cuenca del Ebro. El frente de deformación involucra la serie estratigráfica desde el Triásico Medio hasta el Mioceno, y la edad de la deformación ha quedado registrada en los materiales del Eoceno Inferior - Mioceno Inferior. No obstante, la zona de estudio comprende básicamente rocas sedimentarias del Oligoceno con bastante continuidad lateral y que no presentan estructuras de deformación importantes. Así su buzamiento es casi constante hacia el NW e inferior a 10°, siendo la mayoría a veces, las capas prácticamente horizontales. Estas rocas oligocenas forman una alternancia de calizas, margas, areniscas y carbón (lignito), como resultado de su origen en ambientes lacustres.

Los afloramientos carbonosos se caracterizan por los niveles de lignito muy alterado presentes en estratos con yesos y margas. Los yesos proceden de la sulfatación de la caliza en presencia de oxígeno atmosférico. Cuando avanza una galería a partir del afloramiento, se observa que los niveles de lignito se van oscureciendo progresivamente y aumentando de potencia a la vez que los yesos y las margas son menos abundantes. Este factor es debido a procesos de degradación del carbón en contacto con la atmósfera y los agentes de meteorización. Hay que tener en cuenta que las potencias de las capas de carbón observadas a los afloramientos son menores que las potencias reales.



En esta fotografía se pueden observar las capas subhorizontales que contienen los carbones. La continuidad lateral de estos niveles es muy grande (Foto: G. Vado, 2008).



Afloramiento de carbones muy alterados con yesos y margas (Foto: Climent, 2008. Barranco de la Vallferra).



Fotografía de los mismos niveles que la foto anterior pero unos 50m en el interior de la galería. La potencia de carbón aumenta sustancialmente a la vez que disminuye la cantidad de margas y yesos. (Foto: F. Climent, 2008).

Antecedentes de minería del carbón en esta cuenca

Esta cuenca fue fundamental para el desarrollo industrial de Cataluña, hasta el punto que no se entendería la implantación de las grandes tecnologías relacionadas con la máquina del vapor en Cataluña sin la existencia de esta cuenca. Durante las guerras mundiales la actividad extractiva fue más intensa.

Por ejemplo, el año 1918 se extrajeron 215.000 Tm, mientras que la cantidad máxima de 269.000 Tm se alcanzó el año 1949. Posteriormente, la producción descendió hasta de las 100.000 Tm (UMESA, 1985). Históricamente, la empresa *Carbonífera del Ebro* ha desarrollado la mayor actividad minera: el año 1.880 tenía 4 concesiones, en

los términos de Almatret (Fig. 8) y Seròs, y pasó a tener 35 el año 1940.

De los más de cuarenta niveles carbonosos existentes, son muy pocos los que tienen una potencia suficiente para ser explotables (superior a los 30cm). Hay vestigios de explotación a seis niveles bastante continuos a toda la zona, con una potencia variable entre 30 y 100 cm y de calidad dudosa debido al contenido elevado de azufre. Las capas de lignito en explotación presentan una gran regularidad en carbón, mientras que las variaciones de la potencia de caja son debidas a las intercalaciones de calizas, que a menudo impiden la continuidad de las explotaciones. Otros niveles no son explotables porque se encuentran por debajo del nivel de los embalses de la zona (Mequinenza, Riba-roja, Flix), por ejemplo algunos niveles del paquete 6 (ADARO, 1976) que aflora en la zona sur del Ebro. Precisamente las propiedades del carbón que hasta ahora lo hacían malo para la combustión, y especialmente contaminado, son las que sirven para las finalidades propuestas en el presente estudio, tal como se expone luego.

Estratigrafía y cartografía

Históricamente ha habido cierta confusión con respecto a la nomenclatura utilizada en estudios mineros o geológicos y en las empresas del sector sobre las diferentes capas localizadas al campo o bien por sondeo. Hay que considerar que los cambios de facies de las rocas encajadas dificultan la correlación de las capas de lignito por falta de niveles guía, a pesar de la continuidad de los estratos.

Según esta síntesis hay, dentro de la zona de estudio, dos capas que se han considerado suficientemente importantes como para ser explotada; son, de techo a base, la Ben-

zol II y la Benzol I (o Carbonífera), y se corresponden con la capa más superior y la tercera respectivamente, de un total de seis. Además hay, según uno de los estudios comparados hecho con sondeos, las capas 4 y 5 que también tienen presencia en la zona de Mequinenza, y que según la nomenclatura de Carbonífera del Ebro S.A. se corresponderían con el Paquete Previsión o Subfluvial. El segundo nivel, localizado en los primeros estudios con sondeo no tiene un nivel correspondiente en los estudios de Carbonífera del Ebro y tampoco se ha podido diferenciar en el campo; el nivel 6, muy inferior dentro de la serie no aparece en el sector de estudio.

Para el presente estudio, y según la cartografía realizada se ha considerado que las capas obtenidas se corresponden, de base en techo, a los niveles altos de la Subfluvial, la capa Carbonífera, la capa Benzol II y finalmente, en la parte superior de la serie, la capa Benzol III que no está considerada en los estudios previos, pero sí que lo es hoy en día (comunicación personal con el Sr. Carlos Verdiell, director facultativo de Carbonífera del Ebro, S.A.)

Descripción de la cartografía de los niveles de carbón

Se han podido cartografiar hasta 4 niveles diferenciados. De base en techo se han identificado:

- **NIVEL SUBFLUVIAL.** En este estudio este nivel incluye el cinturón de afloramientos que están a ras de río (Segre y Ebro) y están representados con marrón oscuro en el mapa. Tiene una excelente continuidad lateral y está presente en casi toda la zona de estudio. Hacia el oeste, ya fuera de la zona considerada, estas capas mueren bajo el embalse de Mequinenza. Hacia el norte, en cambio, se pierden por buza-

miento a bajo los materiales cuaternarios del Segre poco después de Mequinenza al margen izquierda y a la altura de La Granja d'Escarp al margen derecho del Segre. Hacia el sureste, en el extremo inferior del mapa, se pierde por solapamiento expansivo con los niveles inferiores.

- **NIVEL CARBONÍFERA O BENZOL I.** Según los datos de campo éste es el nivel que presenta una mejor continuidad a lo largo de toda la zona. Aparece representado con color rojo. Hacia el oeste este nivel continúa justo por encima del embalse de Mequinenza, a ambos lados del río Ebro. En el norte, en el margen derecho del Segre también se pierde por buzamiento bajo el Cuaternario, pero a diferencia de la capa subyacente, tiene cierta continuidad más allá de La Granja d'Escarp. En el sureste, en el extremo inferior del mapa, y de la misma manera que la subfluvial, todo y que más para el este, también se pierde por solapamiento expansivo.
- **NIVEL BENZOL II.** Es un nivel que, sobre el mapa, sólo aparece en la zona del barranco de la Vallferra, al cuadrante noroeste. Por su mala calidad en la combustión no fue nunca muy explotado.
- **NIVEL BENZOL III.** Situado a unos 160m sobre la capa carbonífera sólo aparece en la parte oriental del mapa, a las inmediaciones de Almatret

Estratigrafía y descripción de los niveles benzol II, carbonífera y subfluvial

Destacan dos capas explotables de lignito (ADARO, 1976):

La capa 1 (Benzol II): potencia entre 40 y 110 cm (25 - 60 cm según Alvarado y Alme-

la, 1951). Baja calidad, con intercalaciones de calizas. Explotada en ambas orillas del río Ebro.

La capa 3 (Benzol I o Carbonífera): situada entre 35 y 50 m de la base del anterior. Potencia entre 28 y 90 cm y aumentando hacia el este (30 - 60 cm según Alvarado y Almela, 1951). Localmente se desdobra en dos niveles, separados por bancos de caliza. Explotación generalizada de lignito de buena calidad.

En la zona de estudio, la capa 3 se encuentra en una serie formada, de base en techo, por: 30-40 cm de carbón, 60-80 cm de caliza, 50-90 de carbón (capa 3), 100 cm de caliza y 35-50 cm de carbón. Se trata de datos media de la zona (ver sección estratigráfica de la figura 8).

Reservas de carbón

MARGEN ORIENTAL DEL RÍO SEGRE

En esta zona afloran las capas 1 y 3 con bastante continuidad, casi paralelas. La capa 1 presenta una potencia media en este sector de 59 cm, mientras que la capa dos hace 54 cm de media (ADARO, 1976). En el *Plan Director de 1980*, la empresa ADARO considera que la capa 3 tiene una potencia media de 55 cm, y al *Informe de Posibilidades Teruel Norte* de 1982, considera 50 cm por la capa 1 y 60 cm por la capa 3. Para el cálculo de las reservas se pueden considerar conservadoras las potencias de 60 cm por ambas capas.

La capa 1 (Benzol II): se considera explotable en un área de 17.4 Mm², de los cuales el 30% son posibles y el 70% son hipotéticas, debido a la mala calidad del carbón (ENDESA, 1985). Estos cálculos reportan

unas reservas de 2,255.504 Tm posibles y 4,384.800 Tm hipotéticas.

La capa 3 (Benzol I o Carbonífera): se consideran explotables unas reservas de 16,404.000 Tm en un área de 35.6 Mm², de las cuales el 20% son seguras, el 30% probables y el 50% posibles. En las proximidades de La Granja d'Escarp el recubrimiento ha disminuido lo suficiente para facilitar la explotación subterránea, incluso permitiría la explotación a cielo abierto.

MARGEN ORIENTAL DEL RÍO EBRO (DIRECCIÓN OESTE-ESTE)

Desde la presa de Mequinenza hasta el barranco Agua Moll, las mencionadas capas aumentan de potencia hacia el Este y el Sur. Con respecto a las potencias, se puede fijar una media de 60 cm por la capa 1 y de 68 cm por la capa 3 (ENDESA, 1985).

La capa 1 (Benzol II): se considera explotable en un área de 8.05 Mm², de las cuales el 30% son posibles (1,043.280 Tm) y el 70% son hipotéticas (82,028.600 Tm) debido a la mala calidad del carbón.

La capa 3 (Benzol I o Carbonífera): se consideran explotables 7,154.688 Tm en un área de 13.7 Mm², de las cuales el 20% son seguras, el 30% probables y el 50% posibles.

En esta zona explotan carbón las sociedades UMESA, CARBONÍFERA y COOPERATIVA. En algunas zonas se podrían considerar las extracciones a cielo abierto.

MARGEN ORIENTAL DEL RÍO EBRO (DIRECCIÓN NORTE-SUR)

Se puede admitir una potencia media de 53 cm por la capa 1 y de 70 cm por la capa 3 (ENDESA, 1985).

La capa 1 (Benzol II): se considera explotable en un área de 13.5 Mm², de las cuales el 30% son posibles (1,215.000 Tm) y el 70% son hipotéticas (2,948.400 Tm) debido a la mala calidad del carbón.

La capa 3 (Benzol I o Carbonífera): se consideran explotables 12,956.160 Tm en un área de 24.1 Mm², de las cuales el 20% son seguras, el 30% probables y el 50% posibles.

Análisis de los carbones para su uso en el tratamiento de la contaminación salina

Introducción y objetivos

El presente trabajo pretende poner en evidencia la capacidad de retención de cloruros que presentan diferentes tipos de carbones, con alto contenido en ácidos húmicos, con el fin de poder aplicar esta propiedad en el tratamiento de vertidos salinos. Por otra parte, y en relación en el estudio de nuevas vías de aprovechamiento de los carbones de la Cuenca de Mequinenza, el trabajo abre una vía de producción de carbones activos a partir del estudio de las características y de la comparativa de los carbones de la Cuenca con carbones activos comerciales. En la primera parte del trabajo se realizan unas analíticas que permiten caracterizar el contenido con ácidos húmicos de los carbones y posteriormente se realizan una serie de experimentos para estudiar la viabilidad de formar complejos estables. En el presente análisis se han caracterizado las muestras de carbones objeto de análisis en este trabajo. Los parámetros que se han estudiado en cada muestra son los siguientes: 1. Capacidad calorífica, 2. Porcentaje de extracto húmico total, 3. Porcentaje de carbono, 4. Porcentaje de ácidos húmicos y 5. Radioactividad (cps). Para realizar estas analíticas

es sigue el protocolo previsto en el Real Decreto 1110/1991 de 12 de julio por lo que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes y afines(BOE n.170 de 17/7/1991).

A partir de los datos obtenidos se han propuesto métodos para obtener diferentes productos o resultados a partir de los carbones como

- Adsorción de complejos salinos
- Aplicación de los carbones húmicos en los purines
- Método de obtención de carbones activos a partir de los carbones de Mequinenza (se presentan los resultados obtenidos en comparación con el carbón activo)
- Tratamiento de olores industriales con materiales húmicos
- Tratamiento de residuos que contienen metales pesados.

Para obtener los resultados por los estudios que se pretenden llevar a cabo para este trabajo hace falta realizar los análisis para obtener los diferentes parámetros que tienen que permitir valorar la capacidad de los carbones para ser aptos para los diferentes objetivos propuestos. La capacidad de adsorción de los materiales húmicos viene condicionada por la estructura polihidroxifenólica de estos ácidos húmicos y fúlvicos. El estudio de adsorción se centra en el estudio de adsorción de complejos salinos

Tratamiento base de las muestras

ELABORACIÓN Y VALORACIÓN DEL EXTRACTO HÚMICO

Todas las muestras son sometidas a una extracción alcalina para obtener el extracto

húmico total y posteriormente se precipita en este extracto los ácidos húmicos a pH de 1. Tanto en el extracto húmico como en el precipitado se determina el carbón orgánico. Inicialmente desecamos la muestra durante 24 horas en una estufa normal, pulverizando a continuación la muestra hasta obtener un polvo homogéneo y fino. Posteriormente pesamos con precisión de 0,1 mg aprox. 1gr de muestra. Esta muestra se pone en contacto con 100 ml de solución extractando de pirofosfato de sodio/hidróxido de sodio, agitada de forma constante y centrifugado en 4500 rpm durante 25 minutos. Esta operación se ha repetido hasta que el líquido extractor es claro. Todos los extractos se acumulan en un matraz aforado de 1 litro y se afora en agua destilada Esta solución es el extracto húmico.

VALORACIÓN DEL CARBONO ORGÁNICO DEL EXTRACTO HÚMICO

Tomamos 50 ml del extracto en un vaso de precipitados, evaporamos en el baño de agua hasta sequedad. Añadimos 10 ml de solución de $K_2Cr_2O_7$ y a continuación 20 ml de ácido sulfúrico concentrado agitando durante un minuto y dejando reponer durante 30 minutos. Posteriormente añadimos 200 ml de agua destilada y 10 ml de H_3PO_4 . Añadimos 1 ml de difenilamina y valoramos con sal de Mohr. Expresamos el porcentaje de carbono como:

- Porcentaje de carbono $\%C = ((V - V') \cdot N \cdot F \cdot 0.39) / P$
- Porcentaje de extracto húmico total = porcentaje de carbono x 1.724

PRECIPITACIÓN DE LOS ÁCIDOS HÚMICOS Y VALORACIÓN

Tomamos 200 ml de la solución de extracto húmico y añadimos ácido sulfúrico 1:1 hasta



pH 1 dejando reponer durante 8 horas. Posteriormente centrifugamos en 4500 rpm durante 25 minutos por separar el precipitado de los ácidos húmicos. Se lava el precipitado con NaOH 0.5M llevando el líquido de lavado en un matraz aforado de 50 ml. Enrasando en agua destilada. Esta disolución se denomina solución de ácidos húmicos. Con el fin de determinar el porcentaje de carbono se sigue el procedimiento anterior de valoración con $K_2Cr_2O_7$.

- Porcentaje de carbono $\%C = ((V - V') \cdot N \cdot F \cdot 0.39) / P$
- Porcentaje de ácidos húmicos = porcentaje de carbono $\times 1.724$

VALORACIÓN DE LOS CLORUROS

Los cloruros se valoran por el método de Mohr. Con nitrato de plata 0.1M como valorando y cromado de potasio 5% como indicador. Se utilizan alícuotas de 20 ml en el erlenmeier de agua salinizada tratada. El punto final de la valoración ocurre cuando se ha formado el cromado de plata.

Todas las muestras una vez han llegado al laboratorio se han etiquetado y dispuesto en nuevas bolsas para proceder a clasificarlas. Las muestras, dado su estado de explotación actual, las muestras se han referenciado, a más de con el GPS, en relación en la capa de donde se han extraído.

Capacidad calorimétrica

Los carbones de Mequinenza presentan en todo el abanico de muestras unas capacidades caloríficas inferiores al 14200 kJ/kg de carbón. Este motivo viene dado básicamente por la humedad y la integración de diferentes componentes como el azufre y de otros minerales en las muestras.

El contenido de azufre en las muestras es también variable, adoptando valores elevado en los carbones de Mequinenza (Grupo 2), observándose eflorescencias del azufre en la parte exterior de las muestras. Este hecho de tener el azufre que inicialmente es un problema a la hora de tratar los carbones por incineración, puede ser una ventaja en el caso de los tratamientos para activar un carbón. Los métodos de activación sueño básicamente dos; con hidróxido de potasio y con ácido sulfúrico.

Se pretende dar en el carbón finamente pulverizado una abrasión química y aumentar de éste manera la superficie específica de adsorción. Será en esta superficie específica donde tendrá lugar la fijación de los diferentes elementos orgánicos mediante fuerzas de tipología electroestática. Los carbones tienen la capacidad de generar SO_3 , de forma que a partir de los 550°C se establece la oxidación del azufre y una corriente de gas que recorre todo el carbón pulverizado desde la base. Esta atmósfera oxidante, produce la abrasión de la superficie y favorece la activación.

El exceso de azufre puede ser tratado con hidróxido de calcio en la salida de forma que no genere problemas ambientales. La capacidad de abrasión de los carbones humedecidos de Mequinenza, se ve aumentada con un tratamiento térmico y permite propiedades de estos carbones comparables al propio carbón activo.

Las muestras de Grupo 1 contienen un grado de oxidación elevado originado básicamente por la presencia de más capacidad de combustión. Este hecho se observa en el tratamiento térmico del carbón en 550°C y su correspondiente reducción del volumen del carbón. Las muestras mes humedecidas,

tienen un grado de oxidación menor y conservan el volumen en el tratamiento térmico.

Según las características químicas observadas en las diferentes muestras se observa presencia de azufre y diferentes materiales asociados como sulfatos de sodio y en el caso de Calaf dióxido de uranio asociado a la materia orgánica. Las muestras presentan también diferencias a nivel de inmadurez, que se traducen en estructuras compactas o estructuras más bien deshechas, sin cohesión.

Medida de la radioactividad.

Tipología y recogida de muestras

Todas las muestras se han extraído directamente de las capas a las que pertenecen, referenciadas en el apartado de geología. Una vez caracterizadas, se han introducido en bolsas de plástico, etiquetadas y conducidas en laboratorio para ser tratada. Con el fin de hacer el tratamiento de las muestras, en primer lugar se han triturado con mortero de porcelana para poder disponer de la muestra en polvo. Posteriormente se han depositado en estufa de desecación 24 horas en 100°C con el fin de extraer la humedad y trabajar en la pesada con ausencia de agua.

Las muestras de la cuenca de Mequinenza se han extraído directamente de mina en explotación, mina clausurada, pero también de afloramiento en algunos casos. El grado de alteración para procesos atmosféricos es muy menor en las muestras de interior que en las de exterior. Bajo la supervisión de los técnicos correspondientes, las muestras se han introducido en bolsas de plástico y se han llevado al laboratorio para su estudio (Tabla VIII).

Adsorción de complejos salinos

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El objetivo de esta parte del trabajo consiste al evaluar la capacidad de adsorber los cloruros por parte de los carbones teniendo en cuenta la formación de un complejo de hierro (II). Es disponer de una elevada concentración de cloruros de forma que en contacto con el ion hierro (II) El hierro (II) conforma un complejo con el cloruro, de carga negativa que a su vez permite ser complejado por el material húmico. El trabajo permitirá poner en evidencia el grado de este complejo estable. Una vez esté fijado el complejo en el carbón, éste se podrá retirar por filtración.

Con el fin de evaluar esta capacidad, se tratarán 50 ml de disolución de cloruro de sodio de una concentración de 2 gramos/litro con sulfato de hierro (II). Los vasos de precipitados con las muestras se depositan en un banco de imanes y se llevan a disolución. El motivo es conseguir la formación del complejo de hierro con el cloruro de la disolución. En este punto del procedimiento, añadimos los carbones y evaluamos la captación del complejo por parte del material húmico. Los carbones se pulverizan finamente con el fin de presentar la mayor superficie específica. Posteriormente se filtrará la disolución y se evaluará el contenido de cloruro con el método de Mohr. A priori y por estudios hechos anteriormente los materiales húmicos captan los complejos clorurados.

PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

1. Preparación de una disolución de 2 gr/l de Cloruro de sodio. Inicialmente se prepara una disolución de 2 gramos/litros

de cloruro de sodio en agua milipore de calidad analítica. El objeto de esta preparación es disponer de una fuente de cloruros de alta concentración.

En la disolución no se dispone de ningún catión ni anión que pueda interferir la medida del cloruro. Se pesarán dos gramos de cloruro de sodio de calidad reactivo analítico y se disuelven primero en un vaso de precipitados y posteriormente en un aforado de un litro. A partir de este aforado se tomarán alícuotas que se pondrán en contacto con los carbones.

2. 50 ml de la disolución anterior, medida en pipeta aforada, se depositan en un vaso de precipitados y se añade unos 0.1 gramos de sulfato de hierro (II). Este sulfato de hierro (II) ha sido mesurado con la precisión de la centésima. La disolución adquiere una tonalidad verde correspondiente a la disolución de la sal y a la formación del complejo.
3. Las disoluciones se colocan en un banco de agitación magnética se mantienen 30 minutos.
4. En este punto se añaden 1 gramo de carbón. En este punto se observa una diferencia con los carbones de alto contenido húmico (disoluciones parciales de ácidos húmicos que tiñen las disoluciones) y carbones con bajo contenido de materiales húmicos, en los cuales se observa una precipitación de los materiales.
5. Se filtra la disolución utilizando un embudo Büchner separando los carbones de las disoluciones.
6. Se valora el cloruro por el método de Mohr. En la bureta se dispone de nitrato

de plata 0.1 M. En el erlenmeier se dispone el indicador cromado de potasio en una concentración del 5%. Finalmente valoramos 20 ml aforados con pipeta y agitados de forma magnética.

CONCLUSIONES

En términos generales se ha producido captación del cloruro por parte de los ácidos húmicos pero en cantidad mucho pequeñas que en el estado del trabajo pensamos que no se aplicable a la problemática de las salmueras de Sallent.

El trabajo pone de manifiesto la capacidad de carbones ricos en ácidos húmicos de captar el complejo del Fe (II) con el cloruro. Los volúmenes trabajados (50 ml) así como las cantidades de sulfato de hierro (II) y el gramo de carbón utilizado indicarían un contenido de barros por cada litro elevado, de la orden de 25 gramos por litro de disolución salina tratada.

Por otra parte, pensamos que abierta esta vía de formación de complejos estables, habría que profundizar en la utilización de éstos carbones en procesos naturales de salinización de menores dimensiones.

Utilización de los carbones húmicos para la obtención de carbón activo

Objetivos

El objetivo del trabajo es el de abrir nuevas vías en la utilización de los carbones, en concreto de la cuenca de Mequinenza. La producción de estos carbones va fundamentalmente dirigida para la obtención de energía. Con respecto a la calidad del carbón producido, el poder calorífico medio es del orden de las 4.000 cal/Kg.; el contenido en azufre medio es elevado, del orden del 7 al

10%; el contenido en cenizas es del 15 al 20%; el contenido medio en volátiles es del 40% y el del carbón fijo se encuentra entre el 30 y el 35%.

El contenido en azufre ha penalizado los usos de estos carbones, debido al necesario endurecimiento de las normas medioambientales. Inicialmente el azufre se encuentra en fases orgánicas (asociado a la materia orgánica de la que procede el lignito) y en fases inorgánicas (en forma de sulfuros). Secundariamente se encuentra en forma de sulfatos. Estas circunstancias, inherentes al propio hecho constitutivo de este carbón, hacen que este azufre no pueda ser eliminado en lavaderos.

Sin embargo, los métodos de desulfuración mediante carbonato cálcico que este carbón lleva implícito en sus estériles, permiten, en todos los casos, eliminar el contenido en azufre emitido a la atmósfera. Aun así, este contenido en azufre, que se puede considerar como nocivo para la utilización de los lignitos en las Centrales Térmicas convencionales, y que requiere pasar por procesos de desulfuración, en cambio facilita el procesos de fabricación de carbón activo a partir de estos carbones. En efecto, este azufre favorece la creación de condiciones ácidas, y éstas aceleran los procesos de fabricación del carbón activo. Eso, en especial se ve acelerado cuando aumenta la cantidad del azufre orgánico, del que forma complejos con lo carbono de los lignitos. Los carbones de la cuenca de Mequinenza contienen una cantidad importante de azufre en su composición, motivo por el cual ofrece dificultades a la hora de ser combustionado. Este punto que es un inconveniente medioambiental con este tipo de carbones, se podría aprovechar para extraer una ventaja de tipo comercial importante.

La generación de carbones activos. A partir de determinados carbones que en la actualidad se están extrayendo, sería posible a partir de una transformación, obtener carbón activo. Si tenemos presente el precio del carbón activo en el mercado (25€36€/kg) y las operaciones unitarias que calan para obtener este producto, vale la pena intentar un estudio en más profundización sobre el tema.

Por otra parte el carbón activo es un producto con cada vez más utilidad en el área del medio ambiente (aguas residuales, olores Industriales., filtros atmosféricos, incineradoras, depuradoras, potabilizadores...). En este trabajo se ha partido de base de los carbones de Mequinenza y a partir de determinados procesos se ha comparado su utilización con un carbón activo industrial y valorado con Azul de metileno como referente de absorción por tiempo y efectividad.

Introducción

El carbón activo es un tipo de material orgánico de base carbono que se caracteriza por tener una elevada superficie específica. Esta superficie permite la interacción física de determinados componentes presentes en la disolución (básicamente orgánicos, de gran peso molecular, etc.) y la fijación sobre el material carbonoso. La fijación permite la retirada del componente y el tratamiento de la disolución. ¿Pero cómo se origina esta superficie de interacción del carbón activo? Hay diferentes métodos. Uno de ellos se basa en la abrasión química de la superficie del carbón por un agente ácido o de otros básicos. En nuestro caso la posibilidad de disponer carbones con un contenido elevado de azufre y en determinados niveles, con alto contenido en ácidos húmicos, permite realizar este procedimiento de activación.



En el laboratorio los carbones se han pulverizado en un mortero de porcelana y posteriormente se han depositado en un recipiente de porcelana. Con el fin de evitar en las máximas posibilidades la oxidación del aire, la superficie del carbón, se ha recubierto con arena (óxido de silicio) y una capa de sulfito de sodio para captar el oxígeno del horno y pasar a sulfato.

En estas condiciones el material de porcelana con el carbón se ha depositado en el horno en 550°C durante unos 15 minutos (Fig. 25). Posteriormente, se ha esperado en la curva de bajada de temperatura hasta temperatura ambiente. Finalmente se ha separado del depósito de porcelana el carbón, ya activado, preparado por el tratamiento. La sustancia para probar la capacidad de activación del carbón es el Azul de metileno. Pequeñas cantidades de carbón activo sobre una disolución de azul de metileno, son suficientes para observar los fenómenos de la adsorción.

Sería muy interesante por la propia industria extractiva del carbón y por las entidades públicas, trabajar e investigar en la línea del tratamiento de adsorción en el sentido de dar más vías de salida en esta industria que afecta en lugares importantes en Cataluña.

Método y procedimientos

El método de trabajo se basa en dos partes ya referenciadas.

ACTIVAR EL CARBÓN DE LA CUENCA DE MEQUINENZA

En esta cuenca nos encontramos básicamente con dos tipos de carbones, todos ellos con contenidos importantes de azufre y otros minerales comunes en estos materiales. Son carbones con un poder calorífico que los hace susceptibles de ser utilizado

como materiales de combustible en centrales térmicas: carbones del Grupo 1. Este tipo de carbones se caracterizan por un color negro vivo, aspecto compactado y una cierta consistencia al tomar la muestra. En muchas de las muestras se encuentra azufre con su característico color amarillo. Este tipo de carbón, convenientemente pulverizado al ser introducido en el horno, reduce su volumen de forma ostensible, aparte de emitir emisiones de SO_2 y de compuestos orgánicos procedentes de combustión. En este caso después del tratamiento en el horno, ponemos una cierta cantidad (0,1gr) en contacto con 5 ml de disolución de azul de metileno para observar la capacidad de adsorción. De la misma manera, procedemos con la muestra, procedente de la Cuenca de Mequinenza, con uno alto contenido de azufre y que presenta un aspecto consistente con resplandor negro con partículas amarillas correspondientes en el azufre. Una cantidad de 0,1gr de carbón activado se pone en contacto con la disolución y se espera la evolución del resultado.

Un segundo grupo de carbones (Grupo 2) lo constituyen un tipo de carbón más inmaduro, no tiene prácticamente consistencia, se fractura con la mano incluso presenta carbonatos o sulfatos en superficie. Con todo no es ésta la característica más importante. El punto más importante es el contenido de materiales húmicos presentes en su estructura. En este caso, pulverizamos el material y procedemos idénticamente como los casos anteriores a efectos de temperatura y de reacción con el azul de metileno.

Como representantes de los dos grupos de carbones (recordamos que el primero tiene un subgrupo con fuerte presencia de azufre), comparamos la adsorción de azul de metileno con un patrón de carbón activo.

REACTIVIDAD EN FRENTE AL AZUL DE METILENO
Inicialmente 0,1gr de Azul de metileno se disuelven en 50 ml de agua milQ de milipore, provocando un color azul intenso típico de este indicador. En diferentes tubos como éste vamos disponiendo cantidades fijas de los diferentes carbones activados junto con un tubo de control que nos indica la acción del carbón activo. En 1 hora (aprox.), los tubos que contienen carbones del tipo que hemos nombrado Grupo 2 y del subgrupo del azufre (del Grupo 1) muestran ya este aspecto. Los carbones con un contenido elevado de ácidos húmicos mantienen en buena parte un % elevado el volumen original (reducciones del 10-15%) en contraposición en los carbones del Grupo 1.

Conclusiones

En primer lugar los carbones que actualmente se están explotando en la cuenca de Mequinenza tienen la posibilidad, a partir de un sencillo tratamiento, de ser utilizado como carbón activo. Éste hecho puede producir una apertura de nuevos mercados a precios que no tienen nada que ver con el precio al cual se paga el carbón que actualmente se trabaja en la cuenca. El mercado, tal como hoy se puede consultar a la red, mantiene precios por kilogramo de carbón activo que oscila entre 20 y 36 €

Estos precios pueden dejar suficiente margen en esta industria para incidir en este mercado. Por otra parte la demanda de carbón activo va en aumento debido principalmente a las exigencias en el tratamiento de residuos que impongan las normativas ambientales (aguas de proceso industriales, olores industriales, tratamiento de vertidos y lixiviados, potabilización, filtros atmosféricos....) en todos estos procesos se utiliza el carbón activo. Por otra parte la buena respuesta de materiales como los carbones correspondiendo

al Grupo 2 puede incidir en la apertura de nuevas minas en la concesión.

Es interesante tener presente la posibilidad de estudiar otras temperaturas de activación para evitar la variación de volumen de los carbones de alto poder calorífico, dado que en 500°C se produce

Conclusiones generales

A partir de los datos obtenidos en este estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La cuenca de Mequinenza es la única que actualmente tiene producción de lignitos, con unas reservas probadas muy amplias.
2. Dentro de la cuenca de Mequinenza se ha desarrollado una cartografía detallada de los principales niveles explotados (4 en concreto). Ésta es, de momento, la más actualizada y detallada que hay. Para realizarla ha habido que poner orden a toda la nomenclatura existente hasta el momento, fruto de estudios antiguos en los que se podían observar similitudes pero también contradicciones, o sobre todo discordancias de interpretación de sondeos y cartografías.
3. Los 4 niveles localizados se ha visto como tienen una gran continuidad, especialmente los niveles Subfluvial y Carbonífera (único nivel explotado actualmente). Los dos inferiores, anteriormente mencionados, se atascan hacia el SE. Los superiores, precisamente cogen importancia a partir de esta latitud, por el sur y este de Almatret, aunque afloran puntualmente en otras partes (La capa Benzol II en la zona de la Vallferra).

4. La correlación de las capas es complicada ya que, aunque son subhorizontales y de gran extensión lateral, no presentan un datum claro que pueda aguantar una correlación exhaustiva creíble.
5. Una vez comparados los resultados de las muestras con su posición dentro de la cuenca, se ha visto que puede existir una relación directa entre la calidad de las muestras para los propósitos de este estudio con su posición relativa dentro de la paleocuenca, y parece que no es tan importante la posición en la columna estratigráfica. Este hecho, que con los datos que se han podido recopilar hasta el momento sólo puede ser considerado como un indicio, hace que se tenga que recomendar un estudio estratigráfico y sedimentológico con mucha más resolución y que abarque toda la cuenca carbonífera de Mequinenza; la zona de Cataluña y la de Aragón.
6. Los carbones tienen grandes cantidades de azufre. Este factor, que los ha hecho malos por combustión y por su efecto nocivo a nivel medioambiental, ha resultado ser un factor positivo para los propósitos que abarca este estudio.
7. Los carbones en afloramiento, en las dos cuencas estudiadas, aparecen profundamente degradados. Normalmente han derivado en arcillas y yesos en vez de mantener una parte de carbón muy alterada.
8. A nivel analítico se han analizado una serie de propiedades de los carbones que han servido para valorar la capacidad de éstos para obtener buenos resultados en los objetivos propuestos. Las propiedades analizadas han sido: capacidad calorífica; porcentaje de extracto húmico total; porcentaje de carbono; porcentaje de ácidos húmicos y radioactividad.
9. Las aplicaciones industriales en las que se ha centrado el estudio son: adsorción de complejos salinos; aplicación de los carbones húmicos al tratamiento de purinas; obtención de carbones activos a partir de los carbones de Mequinenza; tratamiento de olores industriales con los carbones húmicos y tratamiento de residuos que contienen metales pesados.
10. En el campo de los complejos salinos se ha visto que aunque se ha producido la formación de complejos estables de cloruros por parte de los ácidos húmicos, no sería viable para casos de dimensiones como las de Sallent pero se cree que sí que lo serían para casos de menor alcance.
11. Los resultados obtenidos hacen ver que algunos carbones de la cuenca de Mequinenza son especialmente propicios para la fabricación de carbón activo.

Bibliografía

- ADARO** (1976). *Programa de investigación de Radiactivos. Área lignitífera y uranífera de Mequinenza*. Documento en biblioteca nº 10.150, IGME.
- ADARO** (1978). *Ordenación y valorización Geológico – minera de Aragón para el establecimiento de una sistemática de investigación minera integrada*. Documento en biblioteca nº 10.598, IGME.
- ADARO** (1980). *Plan Director de la cuenca de Teruel Norte*.
- ADARO** (1982). *Posibilidades de la zona carbonífera Teruel Norte – Mequinenza*.

- Alvarado y Almela** (1951). *Estudio de las reservas de lignito de la cuenca de Mequinenza*. Notas y Comunicaciones del IGME. Documento nº 23.
- Ann, A.** (1945). Agron., V. 15, pàgs. 161-172.
- ENDESA** (1985). *Estudio de la Cuenca Carbonífera de Mequinenza*. Madrid.
- IGME** (1987). *Síntesis geológico-minera de los carbones del Noreste Peninsular*. Tomo II, pp. 16-79, 7 planos, 18 figs. ENADIM S.A. Madrid.
- Kononova** (1966). *Soil organic matter*, Ed. Pergamon Press.
- Romero Ortiz de Villacian, J.** (1922). Estudio de la cuenca lignitífera del Ebro y Segre (Zaragoza). *Boletín Oficial de Minas y Metalurgia*, Año VI, nº 58 de marzo, pp. 3-42.
- Walkley, A. i Black, A. I.** Soil Science, V.37, pàg. 29.